

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРЕДПРИЯТИЙ, ТРАДИЦИОННО ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОМ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОМ МИКРОАНАЛИЗЕ

Л.А.Павлова, Л.Ф.Суворова, О.Ю.Белозерова, С.М.Павлов
Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1А
pavpla@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 27 сентября 2001 г.

Проведена оценка стандартных образцов предприятий в виде простых минералов и оксидов, используемых в качестве образцов сравнения при электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе силикатных минералов. На большом экспериментальном материале показано, что использование этих стандартов вполне правомерно. По качеству полученных результатов, соответствующих 2-й категории анализов, они не уступают аттестованным стандартам стекол.

QUALITY EVALUATION OF ENTERPRISE REFERENCE SAMPLES IN X-RAY ELECTRON PROBE MICROANALYSIS

L.A.Pavlova, L.F.Suvorova, O.Yu.Belozeroval, S.M.Pavlov

The enterprise standard samples, simple minerals and oxides, traditionally used as reference samples in the x-ray electron probe microanalysis of silicate minerals, have been evaluated. Abundant experimental materials prove application of these standards to be quite valid. The quality of available results corresponds to 2nd category of analyses and indicates that these standards do not yield the certified standards of glasses.

Павлова Людмила Анатольевна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов, взаимодействие электронов и рентгеновского излучения с веществом.

Автор более 80 публикаций, в том числе 2 монографий.

Суворова Людмила Филипповна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: рентгеноспектральный микроанализ геологических объектов, исследование редких и новых минералов.

Автор 53 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах, 2 монографий.

Белозерова Ольга Юрьевна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов.

Автор 44 публикаций, в том числе 1 монографии.

Павлов Сергей Михайлович – лаборант-исследователь Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН.

Область интересов: вычислительная техника, программирование.

Качество результатов, получаемых при относительном анализе, зависит от используемых образцов сравнения (ОС). При электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе (РСМА)

специфика измерений, связанная с локальностью, усугубляет эту зависимость, ужесточая требования к ОС [1, 2]. Для электронно-зондового микроанализа стандартными образцами (СО)

можно считать те, которые проанализированы независимыми методами, стабильны во времени, устойчивы к воздействию окружающей среды, однородны на макро- и микроуровне пространственного разрешения и хорошо полируются. Условию однородности на макро- и микроуровнях практически соответствуют лишь чистые элементы и химические соединения. По этой причине широко используемые для других методов анализа мелкодисперсные порошковые стандарты неприменимы в случае РСМА. Из искусственно приготовленных веществ только для стекол удается добиться требуемой однородности, что и определяет пристальное внимание к ним, как к многокомпонентным стандартным образцам для РСМА [3-5]. Однако стекла часто неустойчивы под действием электронного пучка, и это существенно ограничивает применение их в качестве ОС при микроанализе. Из-за дефицита государственных стандартных образцов (ГСО) при РСМА обычно используют стандартные образцы предприятий (СОП). Интенсивность рентгеновского излучения, как правило, отражает свойства атомов, а не их соединений; в этой связи решение проблемы стандартных образцов при соответствующем учете матричных эффектов может заключаться в использовании ОС из чистых металлов, оксидов и простых минералов.

Целью проведенных в настоящей работе исследований является оценка качества результатов РСМА силикатных минералов при использовании ОС в виде простых минералов и оксидов и возможности использования этих СОП наряду со стандартными стеклами.

Измерения выполнены на микроанализаторе Superprobe-733 зондом диаметром 1 и 10 мкм при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда 20 нА.

Три набора ОС использовали для определения концентраций. Первый набор состоял из простых минералов: диопсида (Si и Ca), ильменита GF-55 (Ti), оливина (Mg), шпинели $MnFe_2O_4$ (Fe) и гранатов C-153 (Al), UD-92 (Cr) и IGEM (Mn). Во втором наборе для определения основных компонентов (Si, Al, Fe, Mg и Ca) в качестве ОС использовали стекло K-412 производства Национального бюро стандартов США, аттестованное в 1986 году комиссией IUPAC (программа CSG-7) [6], а для Ti, Mn и Cr – стекла, содержащие эти элементы. Третий набор представлен простыми оксидами: MgO, MnO, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 и диопсидом (Ca). При определении содержания натрия во всех трех случаях в качестве ОС использован альбит, а для калия – ортоклаз.

Выборку из 28 анализируемых образцов составили 8 стекол, в которых содержание анализируемых элементов изменяется в пределах, мас. %: 45.35 ± 54.11 SiO_2 ; 0.34 ± 19.33 Mg; 1.4 ± 16.68 Al_2O_3 ; 8.46 ± 12.04 FeO; 6.87 ± 23.38 CaO; 0.81 ± 9.11 TiO_2 ; 0.17 ± 8.48 MnO, а Cr_2O_3 составляет 10,2 мас. %; 7 оксидов: MgO, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO и 13 минералов с вариацией концентраций в пределах, мас. %: 1.02 ± 49.20 MgO; 0.50 ± 26.10 Al_2O_3 ; 0.30 ± 55.50 SiO_2 ; 2.24 ± 53.80 CaO; 0.33 ± 50.00 TiO_2 ; 0.08 ± 44.80 Cr_2O_3 ; 0.17 ± 30.76 MnO и 0.05 ± 62.40 FeO. Три базальтовых стекла BHVO-2G, BCR-2G и BIR-1G, изготовленных геологической службой США в Денверском федеральном центре и любезно предоставленных нам доктором С.А. Вилсоном [4], в настоящее время находятся в стадии окончательной обработки результатов их аттестации. Все имеющиеся к настоящему моменту данные по составу этих стекол подтверждают их однородность на микроуровне и соответствие состава исходному материалу.

Расчет концентраций выполнен с учетом матричных эффектов PAP методом, рассмотренным в [7], по программе MARCHELL [8], адаптированной в математическое обеспечение микроанализатора Superprobe-733.

Измерения, расчеты концентраций и метрологических характеристик проведены для всех анализируемых образцов. Число измерений для каждой концентрации составило от 5 до 37. Получены три серии концентраций в соответствии с тремя наборами используемых ОС. Пример расчета состава стекла BCR-2g приведен в табл. 1.

Для каждого элемента во всех перечисленных образцах рассчитаны среднее значение (C_{cp}), стандартное отклонение (s), относительное стандартное отклонение (s_r), доверительный интервал (ΔC) и критерий качества (z). Доверительный интервал для среднего генеральной совокупности при 95-процентном уровне надежности вычисляется для случая n измерений:

$$\Delta C = 1,96 \cdot s / \sqrt{n} \quad (1)$$

Критерий качества, введенный для оценки достоверности результатов анализа [9], в нашем случае определен через аттестованное значение концентрации ($C_{ат}$):

$$z = (C_{cp} - C_{ат}) / s \quad (2)$$

Относительное стандартное отклонение определено для 2-й категории анализа согласно формуле из работы [9]:

$$\sigma_r = 100 \cdot 0,02 \cdot C^{0,8495} / C \quad (3)$$

Таблица 1

Состав и метрологические характеристики стекла BCR-2G

Эталон	n	Метрологические характеристики	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Минералы	17	C _{ат} , %	54,11	2,24	13,80	-	12,04	0,180	3,48	6,95	3,27	1,69	0,36
		C _{сп} , %	54,10	2,22	13,65	н.о.	12,05	0,182	3,46	6,91	3,29	1,71	0,36
		s, %	0,578	0,039	0,173	-	0,158	0,005	0,049	0,102	0,047	0,031	0,008
		s _r , %	1,07	1,75	1,26	-	1,31	2,575	1,43	1,48	1,44	1,83	2,33
		σ _r	1,10	1,77	1,35	-	1,38	2,589	1,66	1,49	1,67	1,85	2,33
		ΔC, %	0,283	0,019	0,167	-	0,075	0,002	0,030	0,049	0,023	0,023	0,004
		z	-0,02	-0,39	-0,87	-	0,05	0,48	-0,34	-0,42	0,41	0,61	0,20
Оксиды	8	C _{сп} , %	54,08	2,22	13,60	н.о.	12,33	0,183	3,55	6,92	3,22	1,73	0,36
		s, %	0,536	0,037	0,112	-	0,160	0,005	0,041	0,095	0,048	0,031	0,008
		s _r , %	0,99	1,66	0,82	-	1,30	2,587	1,16	1,37	1,48	1,81	2,32
		σ _r	1,10	1,77	1,35	-	1,38	2,589	1,66	1,49	1,67	1,85	2,33
		ΔC, %	0,397	0,027	0,083	-	0,119	0,003	0,030	0,070	0,035	0,023	0,006
		z	-0,05	-0,48	-0,32	-	1,79	0,63	1,58	-0,30	-1,08	1,24	-0,12
Стекло	7	C _{сп} , %	53,89	2,29	13,58	н.о.	12,31	0,178	3,51	7,09	3,22	1,69	0,36
		s, %	0,310	0,039	0,073	-	0,144	0,005	0,030	0,080	0,053	0,029	0,008
		s _r , %	0,57	1,75	0,53	-	1,20	2,588	0,87	1,16	1,63	1,74	2,27
		σ _r	1,10	1,77	1,35	-	1,38	2,589	1,66	1,49	1,67	1,85	2,33
		ΔC, %	0,248	0,032	0,058	-	0,081	0,003	0,024	0,064	0,043	0,024	0,007
		z	-0,70	1,35	-0,85	-	1,86	-0,40	0,81	1,72	-0,86	0,05	-0,35

Примечания: н.о. – не обнаружено; - обозначает отсутствие значений.

Полученные результаты показывают, что отклонения от аттестованных значений различны по величине и знаку, однако не зависят от выбранных ОС. Наибольшие отклонения наблюдаются для элементов, концентрации которых близки к пределу обнаружения. Относительные стандартные отклонения во всех рассматриваемых случаях не превышают допустимые (s). Значения z-критерия для определяемых элементов в диапазоне концентраций от 0,1 до 100 мас. % находятся в допустимых пределах (-2 < z < 2).

Графическое сопоставление концентраций, полученных с использованием разных наборов ОС, с их аттестованными значениями проведено на рис. 1. Данные приведены для элементов с максимальными различиями в результатах. Видно, что существенные систематические расхождения отсутствуют. Относительное стандартное отклонение для всех проанализированных образцов изменяется в пределах: %: 0,30±2,89 Na₂O; 0,42±1,76 MgO; 0,29±2,40 Al₂O₃; 0,11±2,32 SiO₂; 0,66±3,22 P₂O₅; 0,43±2,00 K₂O; 0,37±1,91 CaO; 0,84±2,16 (5,36) TiO₂; 0,71±2,25 Cr₂O₃; 0,72±2,59

(8,32) MnO и 0,45±2,80 FeO. Значения, указанные в скобках для TiO₂ и MnO, получены соответственно для концентраций 0,17 и 0,18 мас. % при экспозиции 10 с. Увеличение времени измерения интенсивности в 2 раза позволило для этих концентраций уменьшить относительные стандартные отклонения до величин, не превышающих допустимые. Это лишний раз подчеркивает важность выбора оптимальных условий регистрации аналитического сигнала в каждом конкретном случае. На рис. 2 графически представлены соотношения между концентрациями, определенными с использованием СОП и аттестованного стекла. Все зависимости хорошо описываются прямыми линиями (табл. 2 и 3). Коэффициенты корреляции (R²), характеризующие достоверность аппроксимации данных линейной зависимостью, во всех случаях сопоставимы и близки к 1. Это свидетельствует как об отсутствии систематических расхождений и надежности метрологических характеристик используемых ОС, так и о возможной хорошей взаимной согласованности образцов сравнения на все элементы [10].

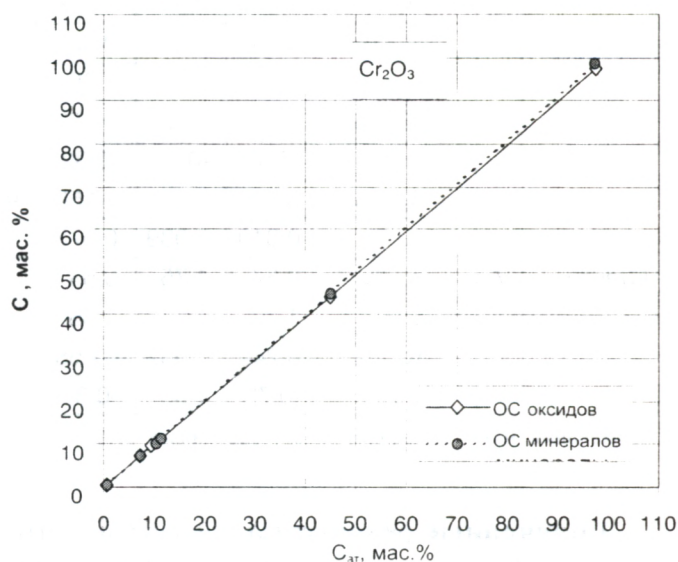
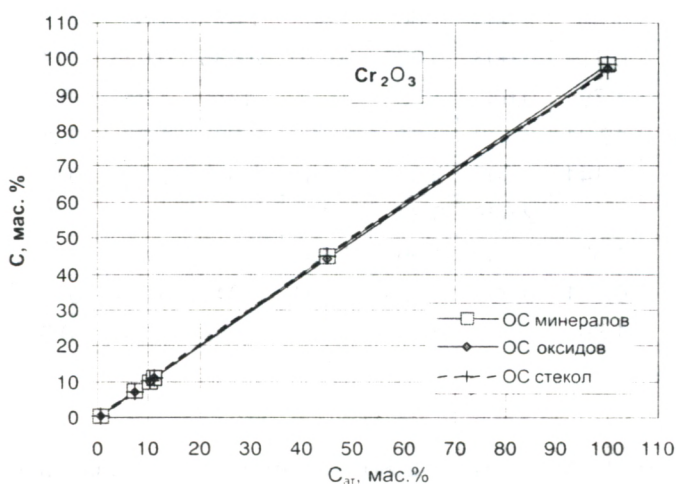
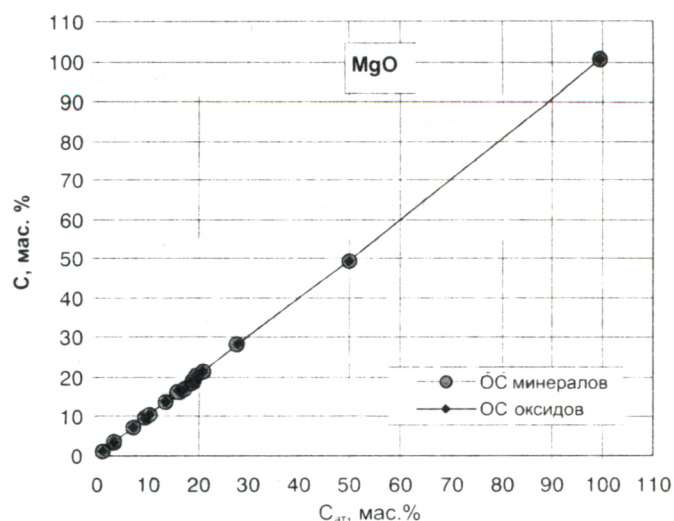
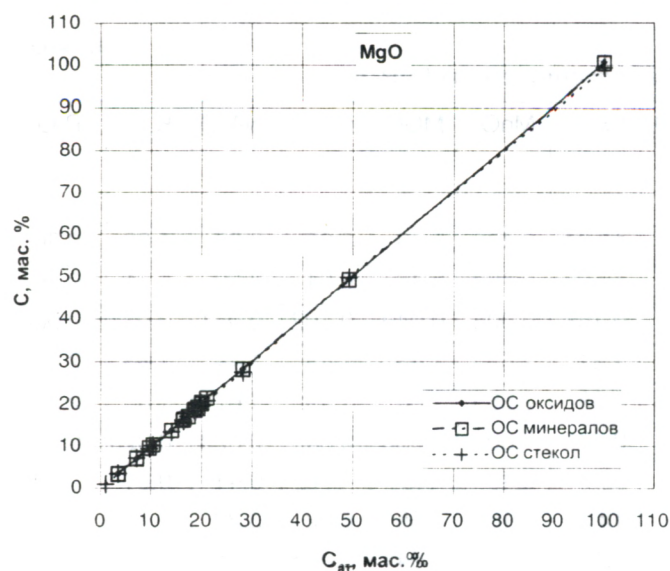


Рис.1. Сопоставление концентраций, полученных с использованием разных ОС, с аттестованными значениями ($C_{атт}$)

Рис.2. Сопоставление концентраций, полученных с помощью СОП и определенных с использованием в качестве ОС аттестованного стекла ($C_{ст}$)

Таблица 2

Линейные функции и величины R^2 для зависимостей полученных концентраций от аттестованных значений

Оксиды	Образцы сравнения					
	Оксиды		Минералы		Стекла	
Al_2O_3	$C_{ок} = 1,0030C_{атт} - 0,0985$	$R^2=0,9999$	$C_{м} = 1,0020C_{атт} - 0,0782$	$R^2=0,9999$	$C_{ст} = 1,0001C_{атт} + 0,0674$	$R^2=0,9999$
MgO	$C_{ок} = 1,0080C_{атт} - 0,1342$	$R^2=0,9999$	$C_{м} = 1,0068C_{атт} - 0,0978$	$R^2=0,9999$	$C_{ст} = 0,9977C_{атт} - 0,1246$	$R^2=0,9998$
SiO_2	$C_{ок} = 0,9943C_{атт} + 0,2340$	$R^2=0,9997$	$C_{м} = 0,9966C_{атт} + 0,1482$	$R^2=0,9997$	$C_{ст} = 0,9964C_{атт} + 0,0369$	$R^2=0,9991$
Na_2O	$C_{ок} = 1,0050C_{атт} - 0,0361$	$R^2=0,9987$	$C_{м} = 1,0001C_{атт} + 0,0193$	$R^2=0,9997$	$C_{ст} = 1,0042C_{атт} - 0,0415$	$R^2=0,9996$
K_2O	$C_{ок} = 0,9974C_{атт} + 0,0532$	$R^2=0,9998$	$C_{м} = 0,9992C_{атт} + 0,0359$	$R^2=0,9990$	$C_{ст} = 0,9821C_{атт} + 0,0581$	$R^2=0,9999$
CaO	$C_{ок} = 0,9925C_{атт} + 0,0026$	$R^2=0,9999$	$C_{м} = 0,9946C_{атт} + 0,0351$	$R^2=0,9999$	$C_{ст} = 1,0057C_{атт} - 0,0203$	$R^2=0,9999$
TiO_2	$C_{ок} = 1,0140C_{атт} - 0,0105$	$R^2=1,0000$	$C_{м} = 1,0058C_{атт} + 0,0202$	$R^2=0,9999$	$C_{ст} = 1,0051C_{атт} + 0,0339$	$R^2=1,0000$
Cr_2O_3	$C_{ок} = 0,9747C_{атт} + 0,0672$	$R^2=0,9999$	$C_{м} = 0,9872C_{атт} + 0,1281$	$R^2=0,9999$	$C_{ст} = 0,9780C_{атт} + 0,2218$	$R^2=0,9998$
MnO	$C_{ок} = 1,0130C_{атт} - 0,0512$	$R^2=0,9999$	$C_{м} = 1,0075C_{атт} + 0,0027$	$R^2=1,0000$	$C_{ст} = 1,0140C_{атт} - 0,0066$	$R^2=1,0000$
FeO	$C_{ок} = 1,0031C_{атт} - 0,0332$	$R^2=0,9999$	$C_{м} = 1,0013C_{атт} - 0,0112$	$R^2=0,9999$	$C_{ст} = 0,9880C_{атт} + 0,1251$	$R^2=0,9999$

Таблица 3

Линейные функции и величины R^2 для концентраций, полученных с использованием СОП, в зависимости от определенных с помощью аттестованных стекол

Оксиды	Образцы сравнения			
	Оксиды		Минералы	
Na ₂ O	$C_{ок} = 1,0396C_{ст} - 0,0105$	$R^2 = 0,9998$	$C_{м} = 1,0414C_{ст} - 0,0104$	$R^2 = 0,9997$
MgO	$C_{ок} = 1,0101C_{ст} - 0,0048$	$R^2 = 0,9998$	$C_{м} = 1,0089C_{ст} + 0,0280$	$R^2 = 0,9998$
Al ₂ O ₃	$C_{ок} = 1,0044C_{ст} - 0,4210$	$R^2 = 0,9991$	$C_{м} = 1,0034C_{ст} - 0,3896$	$R^2 = 0,9991$
SiO ₂	$C_{ок} = 1,0016C_{ст} + 0,0838$	$R^2 = 0,9990$	$C_{м} = 0,9991C_{ст} + 0,2071$	$R^2 = 0,9989$
K ₂ O	$C_{ок} = 1,0148C_{ст} - 0,0107$	$R^2 = 0,9998$	$C_{м} = 1,0157C_{ст} - 0,0126$	$R^2 = 0,9990$
CaO	$C_{ок} = 0,9855C_{ст} + 0,0584$	$R^2 = 0,9998$	$C_{м} = 0,9889C_{ст} + 0,0720$	$R^2 = 0,9999$
TiO ₂	$C_{ок} = 1,0093C_{ст} - 0,0389$	$R^2 = 1,0000$	$C_{м} = 1,0005C_{ст} + 0,0036$	$R^2 = 1,0000$
Cr ₂ O ₃	$C_{ок} = 0,9950C_{ст} + 0,1126$	$R^2 = 0,9999$	$C_{м} = 1,0144C_{ст} - 0,1526$	$R^2 = 0,9999$
MnO	$C_{ок} = 1,0013C_{ст} - 0,0551$	$R^2 = 0,9990$	$C_{м} = 0,9935C_{ст} + 0,0099$	$R^2 = 0,9999$
FeO	$C_{ок} = 1,0107C_{ст} - 0,1443$	$R^2 = 0,9999$	$C_{м} = 1,0090C_{ст} - 0,1295$	$R^2 = 0,9999$

Результаты проверки гипотезы о различии среднего двух полученных выборок, выполненной с помощью парного двухвыборочного t-теста Стьюдента, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты двух выборочного t-теста Стьюдента

Оксиды	Образцы сравнения				
	1	2	3	4	5
MgO	0,312	0,355	0,299	0,359	0,268
Al ₂ O ₃	0,244	0,237	0,215	0,251	0,267
SiO ₂	0,310	0,363	0,328	0,265	0,368
CaO	0,455	0,444	-	0,292	-
MnO	-	0,503	0,490	-	-
FeO	0,359	0,390	0,346	0,374	0,328

Серии концентраций, полученных с использованием в качестве ОС стекол (столбец 1), минералов (столбец 2) и оксидов (столбец 3), сравнивали с аттестованными значениями. Значимые величины вероятностей для каждой пары серий показывают, что совокупности результатов всех трех серий и аттестованные величины взяты из генеральных совокупностей с одним средним. Близость значимых величин вероятностей свидетельствует об отсутствии систематических расхождений между аттестованными концентраци-

ями и данными каждой серии.

Величины вероятностей для серий концентраций, полученных при использовании в качестве образцов сравнения стекол и минералов (столбец 4), стекол и оксидов (столбец 5) значимы и близки. Таким образом, для этих рядов концентраций значения взяты из генеральных совокупностей с одним средним. Близость значимых величин вероятностей в столбцах 4-5 для всех элементов позволяет говорить об отсутствии систематических расхождений между результатами, полученными по разным наборам ОС.

Учитывая выше изложенное можно заключить, что использование СОП в виде простых минералов и оксидов вполне правомерно при РСМА силикатных минералов. Полученные в этом случае результаты по метрологическим характеристикам сопоставимы с данными, определенными с использованием аттестованных стандартных образцов стекол, соответствуют 2-й категории анализов [9] и могут использоваться при аттестации. Проведенные исследования дают возможность, в случае отсутствия государственных стандартов, с уверенностью применять СОП для решения минералогических задач.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 01-05-97233-Р2001 Байкал).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kane J.S., Potts P.J. ISO Guides for reference material certification and use: Application of geochemical reference materials // Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 1997. V.21. P.51-58.
2. Kane J.S., Potts P.J. An interpretation of ISO Guidelines for the certification of geological reference materials //

- Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 1999. V.23. P.209-221.
3. Парадина Л.Ф., Павлова Л.А. Определение примеси ванадия, рубидия и стронция в золах углей Сибири // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, №1. С.78-82.
4. Wilson S.A., Taggart J.E. Development of USGS microbeam reference materials for geochemical analysis

// 4th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials. 29th Aug.-1st Sep., Pont a Mousson, Lorraine, France, 2000. P. 24.

5. Kane J.S. An assessment of the suitability of NIST glass SRM literature data for the derivation of reference values // *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. 1998. V.22. P.15-31.

6. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных и экологических объектов / Л.А.Павлова, О.Ю.Белозерова, Л.Ф.Парадина, Л.Ф.Суворова. Новосибирск: Наука, 2000. 223 с.

7. Pouchou J.L., Pichoir F. A new model for quantitative x-ray microanalysis. Part 1. Applications to the analysis of homogeneous samples // *Recherche Aerospatiale*. 1984. V.3. P.13-38.

8. Канакин С.В., Карманов Н.С. Программное обеспечение электронно-зондовых микроанализаторов MAP-3 и MAP-4 для IBM PC // III Всероссийская и VI Сибирская конференции по рентгеноспектральному анализу: Тез. докл. Иркутск, 1998. С. 67.

9. Thompson M., Potts P.J., Webb P.C. GeoPT1. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 1 (July 1996) // *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. 1997. V.21. P.51-58.

10. Гуничева Т.Н., Чупарина Е.В., Белоголова Г.А. Оценка пригодности ГСО биологических материалов для градуирования при прямом рентгенофлуоресцентном анализе растительных материалов // *Аналитика и контроль*. 2001. Т.5, №1. С.59-64.

* * * * *